

10/642,367

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-109358

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月9日

C 07 C 69/96
68/06

Z 6516-4H
A 6516-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジアルキルカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 平1-246330

⑯ 出 願 平1(1989)9月25日

⑰ 発 明 者 三ノ浦 春行 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者 中 島 齊 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑳ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキルカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

第四級アンモニウム基又は第三級アミン基を官能基とし、炭酸根及び／又は炭酸水素根を含有する固体塩基性アニオン交換樹脂の存在下で、環状カーボネートとアルコールを含む原料よりジアルキルカーボネートを製造する方法において、水分濃度が160ppm以下の原料を用いることを特徴とする、ジアルキルカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はジアルキルカーボネートの製造方法に関する。

更に詳しくは、本発明は、環状カーボネートとアルコールを固体塩基性アニオン交換樹脂の存在下で、水分濃度が160ppm以下の原料を用い、

比較的低温で反応させることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法に関する。

(従来の技術)

触媒の存在下に環状カーボネートとアルコールを反応させることによりジアルキルカーボネートを製造する方法としては、触媒に第三級脂肪族アミンを用いる方法、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物を用いる方法、トリウム化合物を用いる方法、錫アルコキシド類を用いる方法、ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒を用いる方法、第四級ホスホニウム塩を用いる方法等の主として均一系触媒が用いられてきた。

この場合は、触媒と反応混合物等の分離が困難となる問題を有している。

一方、触媒と反応混合物との分離が容易である不均一系の触媒を用いる方法としては、第三級脂肪族アミン基を含有する塩基性交換樹脂を用いる方法(特公昭59-28542号公報)、第四級アンモニウム基を含有する強塩基性交換樹脂を用

いる方法(特開昭63-238043号公報)、塩基性或いは酸性交換樹脂、アルカリ及びアルカリ土類金属を含有したケイ酸塩類等を用いる方法(特開昭64-31737号公報)、シリカチタニア固体酸触媒を用いる方法(特公昭61-5467号公報)等が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

公知の不均一系触媒を用いた環状カーボネートとアルコールの反応によるジアルキルカーボネートの製造法は、比較的高い反応温度が触媒活性上必要とされており、このことは耐熱温度の低い交換樹脂の劣化の原因ともなる。また、反応時にグリコールの脱水縮合等の副反応が生じ、選択率の低下をもたらす等の問題点を有している。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、環状カーボネートとアルコールとよりジアルキルカーボネートを製造する方法について鋭意検討した結果、固体塩基性アニオン交

また、アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、1-メチルエチルアルコール等の脂肪族アルコール；シクロヘキサノール等の脂環式アルコール等の炭素数1~12の一価アルコールが使用される。

本発明において使用される触媒としては、第四級アンモニウム基を官能基として有する強塩基性アニオン交換樹脂、第三級アミンを官能基として有する弱塩基性アニオン交換樹脂であって、炭酸根及び／又は炭酸水素根の何れかを有するものである。また、樹脂母体としてはスチレン系のゲル型、マクロレチキキュラー型(MR型)の何れも使用できるが、耐有機溶媒性が高い点からMR型が好ましい。

第四級アンモニウム基又は第三級アミン基を官能基として有する、固体強塩基性アニオン交換樹脂、固体弱塩基性アニオン交換樹脂は、市販のものを使用することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行った後、脱水後、触媒として使用するのが好まし

い。換樹脂を触媒とし、水分濃度160ppm以下の原料を用いることにより、比較的低い温度においても極めて高収率でかつ長時間安定してジアルキルカーボネートが製造できることを見出した。

すなわち、本発明は；

第四級アンモニウム基又は第三級アミン基を官能基とし、炭酸根及び／又は炭酸水素根を含有する固体塩基性アニオン交換樹脂の存在下で、水分濃度を160ppm以下にした、環状カーボネートとアルコールを含む原料を用い反応させることを特徴とする、ジアルキルカーボネートの製造方法を提供するものである。

本発明で用いられる環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや1,3-ジオキサシクロヘキサ-2-オン、1,3-ジオキサシクロヘプタ-2-オン等を挙げることができるが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが入手の容易さなどの点から好ましく使用される。

い。

上述のアニオン交換樹脂の使用形態は、通常、微粉状あるいは平均粒径0.2~10mmの球形の粒子として用いられる。

反応の様式としては、流動床式、固定床式、あるいは攪拌式等一般に用いられる方法を使用することができる。また、流通式、回分式いずれの方法であってもよく、反応液と触媒の分離は、容易に実施することができる。

本発明を実施するに当たり、反応温度は通常0~120℃が用いられるが、触媒の安定性、副生成物の抑制から比較的低い温度0~45℃、更に好ましくは15~40℃でも充分な収率が得られる。

反応時間は、原料の環状カーボネート及びアルコールの種類及び組成比や、反応温度によって変わり得るが、例えば、流通反応を行う場合の全供給液に対する液空間速度(LHSV)で表現して、通常0.05~40hr⁻¹位、好ましくは、0.1~20hr⁻¹、更に好ましくは、0.2~10hr⁻¹使用される。また、回分式反応の場合には、

通常 $0.05 \sim 60 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.1 \sim 40 \text{ hr}^{-1}$ 、更に好ましくは、 $0.2 \sim 20 \text{ hr}^{-1}$ が使用される。

原料である環状カーボネートとアルコールの量比は、広い範囲で用いることが出来る。しかしながら、環状カーボネートに対するアルコールのモル比が大きすぎる場合には、回収するアルコール量が大となり現実的でない。また、モル比が小さすぎる場合には、環状カーボネートの転化率が低くなるために、回収量が増大してやはり現実的でない。

従って、原料である環状カーボネートに対するアルコールのモル比は、通常 $0.05 \sim 100$ が用いられ、好ましくは $0.1 \sim 40$ 、更に好ましくは、 $0.2 \sim 20$ が使用される。

本発明方法においては、原料中の水分量がジアルキルカーボネートの収率に大きな影響を示し、特に低温条件ではこの影響が大きく、水分量が 200 ppm を超えると触媒性能は著しく低下を示し、ジアルキルカーボネートの収率は低下する。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{環状カーボネート供給量(mol)} - \text{環状カーボネート未反応量(mol)}}{\text{環状カーボネート供給量(mol)}} \times 100$$

$$\text{選択率(\%)} = \frac{\text{ジアルキルカーボネート生成量(mol)}}{\text{環状カーボネート供給量(mol)} - \text{環状カーボネート未反応量(mol)}} \times 100$$

また、本反応においては、反応中間体として、モノ置換のモノアルキル置換カーボネートが生成するが、これは、原料等価として、環状カーボネートと見做した。

実施例 1

(触媒の調製)

ダウエックス MSA-1 (ダウケミカル社製、スチレン系強塩基型アニオン交換樹脂 (I 型) アニオン種 C⁻) の前処理を以下に述べる方法により行い、炭酸根を含有せしめた。

① 250 ml のダウエックス MSA-1 を、1 N の NaOH 水溶液 500 ml 中で 1 時間攪拌した後、濾過し、2,000 ml の水で洗浄した。

従って、原料中の水分濃度としては、 160 ppm 以下、好ましくは、 130 ppm 以下、更に好ましくは、 100 ppm 以下にすることが必要である。

原料には、環状カーボネート及びアルコール以外に、例えばリサイクル反応中間体、所望なら溶媒等を含んでもよく、水分はこれら反応場に供給される全供給液に対して前述の濃度にする必要がある。

(実施例)

以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例中に示される転化率、選択率、収率とは、以下の式により計算された数値を示す。

②、①の操作を繰返した後、PH 7 まで水洗した。

③ 更に、1 N Na₂CO₃ 水溶液 500 ml 中で 1 時間攪拌後、濾過し、2,000 ml の水で洗浄した。

④、③の操作を更に 2 回繰り返した後、PH 7 まで水洗した。

⑤ 上記①～④の処理を行った樹脂を、500 ml の脱水メタノール中に入れ、10 分間攪拌後、デカンテーションする操作を繰返し、樹脂の脱水を行った。その後、樹脂は、脱水メタノール中で保存し触媒 A を得た。

(反応)

上記で得た触媒 A を管型反応器 (外径 12.7 mm、内容量 20 ml) に充填し、オイルバスに浸漬し、20℃、1 kg/cm² 下で先ずメタノールを送液した。その後、水分濃度を 100 ppm に調整した。エチレンカーボネートとメタノールの混合原料 (メタノール/エチレンカーボネートモル比 =

2) に切換え、流量 40 ml/hr (LHSV = 2) で送液を開始した。反応系が定常になった時点で、反応液の分析を、PEG 20M ガラスカラム 2m を装填した昇温ガスクロマトグラフ (カラム温度 60℃ から 10℃/min で 220℃ まで昇温、検出器 FID) にて行った。

その結果、エチレンカーボネートの転化率は 45%、ジメチルカーボネートの選択率は 99% 以上であり、ジメチルカーボネートはほぼ平衡収率を示した。また、反応副生物の CO₂ の生成は認められなかった。

実施例 2

原料の送液量を 100 ml/hr (LHSV = 5) にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A 及び水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果を表-1 に示すが、極めて高収率でジメチルカーボネートが得られ、反応副生物の CO₂ の生成は認められなかった。

実施例 3

反応温度を 40℃ とし、反応圧力を 5 kg/cm² にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A 及び水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果を表-1 に示した。また、反応副生物である CO₂ の生成は認められなかった。

実施例 4

反応温度を 60℃ とし、反応圧力を 5 kg/cm² にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A 及び水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果を表-1 に示した。また、反応副生物である CO₂ は微量検出された。

実施例 5

反応温度を 90℃ とし、反応圧力を 5 kg/cm² にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A 及び水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果を表-1 に示した。また、この時、反応副生物である CO₂ は、原料エチレンカーボネートに対し 0.08 モル% 生成した。

表-1

	反応温度 (℃)	反応圧力 (kg/cm ²)	LHSV (hr ⁻¹)	エチレンカーボネート 転化率(%)	ジメチルカーボネート 選択率(%)
実施例 1	20	1	2	45	> 99
実施例 2	20	1	5	39	> 99
実施例 3	40	5	2	43	> 99
実施例 4	60	5	2	41	> 99
実施例 5	80	5	2	39	> 99

実施例 1~5 に示される如く、反応温度が低い程、エチレンカーボネートの転化率が高い値を示した。

実施例 6

エチレンカーボネートとメタノールの混合原料の水分濃度を、150 ppm にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A を用い、同様の方法により反応を行った。その結果を表-2 に示した。

比較例 1

エチレンカーボネートとメタノールの混合原料の水分濃度を、200 ppm にして反応を行った他は、実施例 1 と同じ触媒 A を用い、同様の方法により反応を行った。その結果を表-2 に示した。

表-2

	水分濃度 (ppm)	エチレンカーボネート 転化率(%)	ジメチルカーボネート 選択率(%)
実施例 6	150	40	> 99
比較例 1	200	5	> 99

比較例 2

(触媒の調製)

1 N の Na_2CO_3 水溶液の代わりに、1 N の HCl を使用した他は、実施例 1 と同様の方法により塩素根を有する触媒 B を得た。

(反応)

触媒 B を用いた他は、実施例 1 と同一の水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果、ジメチルカーボネートの生成は、認められなかった。

実施例 7

アンバーリスト A-21 (ローム・アンド・ハース社製第 3 級脂肪族アミン型 (遊離塩基型) 弱塩基性アニオン交換樹脂) の触媒調整を実施例 1 と同一の方法により行い、炭酸根を有する触媒 C を得た。

(反応)

触媒 C を用いた他は、実施例 1 と同一の水分濃度 100 ppm の原料を用い、同様の方法で反応を行った。その結果、エチレンカーボネートの転化率は 27%、ジメチルカーボネートの選択率は 99% 以上であった。

実施例 9

触媒 A を 50 粒、エチレンカーボネートとメタノールの混合原料 (メタノール/エチレンカーボネートのモル比 = 2、水分濃度 100 ppm) 230 g を、500 cc オートクレープに充填し、N₂ パージを数回行い、20℃において攪拌を開始し、反応を行った。60 分経過後、反応液の分析を行ったところ、エチレンカーボネート転化率 45%、ジメチルカーボネート選択率は 99% 以上であった。

実施例 10

反応温度を 20℃から 40℃に、エチレンカーボネートをプロピレンカーボネート (メタノール/プロピレンカーボネートのモル比 = 2) に変えた他は、実施例 1 と同じ触媒 A を用い、原料水分濃度を 100 ppm にした同様の方法の反応を行った。その結果、プロピレンカーボネートの転化率 40%、ジメチルカーボネートの選択率は 99% であった。

比較例 3

エチレンカーボネートとメタノールの混合原料の水分濃度を、200 ppm にして反応を行った他は、実施例 8 と同じアンバーリスト A-21 触媒を用い、同様の方法により反応を行った。その結果、エチレンカーボネートの転化率は 2%、ジメチルカーボネートの選択率は 99% 以上であった。

実施例 8

触媒 A を用い、エチレンカーボネートとメタノールの混合原料の水分濃度を 100 ppm とした実施例 1 と同様の方法の反応を 1,000 hr 継続して行った。その結果を表-3 に示した。

表-3

反応時間 (hr)	エチレンカーボネート 転化率 (%)	ジメチルカーボネート 選択率
5	45	> 99
100	44	> 99
500	45	> 99
1000	45	> 99

実施例 11

反応温度を 20℃～40℃に、メタノールをエタノール (エタノール/エチレンカーボネートのモル比 = 2) に変えた他は、実施例 1 と同じ触媒 A を用い、原料水分濃度を 100 ppm にした同様の方法の反応を行った。その結果、エチレンカーボネートの転化率は 41%、ジエチルカーボネートの選択率は 99% であった。

(発明の効果)

本発明によれば、環状カーボネートとアルコールを原料として、ジアルキルカーボネートを温和な反応条件で、高収率でかつ高選択率で得ることができる。

加えて、触媒の劣化が殆ど無いために長時間安定して製造することができる等工業的利点は、極めて大である。

代理人 清水



(ほか 1 名)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-109358

(43)Date of publication of application : 09.05.1991

(51)Int.Cl.

C07C 69/96
C07C 68/06

(21)Application number : 01-246330

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1989

(72)Inventor : MINOURA HARUYUKI
NAKAJIMA HITOSHI

(54) PRODUCTION OF DIALKYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound at a relatively low temperature in extremely high yield and stable for a long time by using specific solid basic anion-exchange resin as catalyst and controlling water concentration to below a fixed value in reacting cyclic carbonate and alcohol.

CONSTITUTION: A solid basic anion-exchange resin containing quaternary ammonium group or tertiary amine group as a functional group and containing carbonate ion and/or hydrogen carbonate ion is used as a catalyst and a raw material containing ≤ 160 ppm water concentration is used, then cyclic carbonate is reacted with an alcohol to obtain dialkyl carbonate. By said method, dialkyl carbonate is obtained under modest condition, in high yield and high selectivity. Besides, said method is industrially advantageous as the aimed compound is stably producible for a long time because of a slight deterioration of catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 1991:682480 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 115:282480
TITLE: Manufacture of dialkyl carbonates
INVENTOR(S): Minora, Haruyuki; Nakajima, Hitoshi
PATENT ASSIGNEE(S): Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 03109358	A	19910509	JP 1989-246330	19890925 <--
JP 2955866	B2	19991004		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1989-246330 19890925

AB Title esters are manufactured from cyclic carbonates and alcs. in the presence of a solid anion exchange resin containing quaternary ammonium or tertiary amine groups and CO₃²⁻ and/or HCO₃⁻ while controlling the H₂O content at ≤160 ppm. Thus, a 2:1 (mol) mixture of MeOH and ethylene carbonate with 100 ppm H₂O was fed to a reactor packed with CO₃²⁻-containing Dowex MSA 1 at 20°, 1 kg/cm², and LHSV 2 h⁻¹ to convert 45% of the ethylene carbonate with >99% selectivity to di-Me carbonate, vs. 5% conversion and >99% selectivity when the H₂O content was 200 ppm.

PAT-NO: JP403109358A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03109358 A

TITLE: PRODUCTION OF DIALKYL
CARBONATE

PUBN-DATE: May 9, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MINOURA, HARUYUKI

NAKAJIMA, HITOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP01246330

APPL-DATE: September 25, 1989

INT-CL (IPC): C07C069/96, C07C068/06

US-CL-CURRENT: 558/277

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject compound at a
relatively low temperature in

extremely high yield and stable for a long time by using specific solid basic anion-exchange resin as catalyst and controlling water concentration to below a fixed value in reacting cyclic carbonate and alcohol.

CONSTITUTION: A solid basic anion-exchange resin containing quaternary ammonium group or tertiary amine group as a functional group and containing carbonate ion and/or hydrogen carbonate ion is used as a catalyst and a raw material containing ≤ 160 ppm water concentration is used, then cyclic carbonate is reacted with an alcohol to obtain dialkyl carbonate. By said method, dialkyl carbonate is obtained under modest condition, in high yield and high selectivity. Besides, said method is industrially advantageous as the aimed compound is stably producible for a long time because of a slight deterioration of catalyst.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio